

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-041786

(43)Date of publication of application : 13.02.1996

(51)Int.Cl.

D06N 3/14  
B32B 27/12

(21)Application number : 05-074995

(71)Applicant : TEIJIN KOODORE KK

(22)Date of filing : 10.03.1993

(72)Inventor : OKAWA NOBUO  
SUZUKI YOSHIYUKI  
SASAKI KUNIIKO

## (54) SILVERED-TYPE SYNTHETIC LEATHER SUBSTITUTE AND ITS PRODUCTION

## (57)Abstract:

PURPOSE: To produce a new silvered-type synthetic leather substitute free from stuffy feeling, resistant to staining when used as shoes, clothes, etc., and having smooth and elegant appearance and abrasion resistance at the same time.

CONSTITUTION: This silvered-type synthetic leather substitute is obtained by forming a polyurethane layer (b) having communicating pores and a thickness of 50-300 $\mu$ m, on one side of a base material (a) consisting of fibrous material or a fibrous material and a polymer elastic material, and further forming a finishing polyurethane coating (c) thereon. In the obtained silvered-type synthetic leather substitute, open holes of 0.5-35 $\mu$ m in diameter are distributed on the surface in a density of  $\geq 200$  per 1cm<sup>2</sup> and their inner walls are covered with the finishing polyurethane coating (c). The open holes are formed in such a manner as to reach to the communicating pores of the polyurethane layer (c). The silvered-type synthetic leather substitute has an air permeability of  $\geq 0.5$ liter/cm<sup>2</sup>.hr and a moisture permeability of  $\geq 6$ mg/cm<sup>2</sup>.hr. The method for producing the silvered-type synthetic leather substitute is also provided.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 19.12.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3081405

[Date of registration] 23.06.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-41786

(43) 公開日 平成8年(1996)2月13日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
D 0 6 N 3/14				
B 3 2 B 27/12		8413-4F		

審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願平5-74995	(71) 出願人	000215877 帝人コードレ株式会社 大阪市中央区南本町1丁目6番7号
(22) 出願日	平成5年(1993)3月10日	(72) 発明者	大川 信夫 島根県大田市長久町長久イ446番地 コー ドレ化成株式会社内
		(72) 発明者	鈴木 義行 島根県大田市長久町長久イ446番地 コー ドレ化成株式会社内
		(72) 発明者	佐々木 邦彦 島根県大田市長久町長久イ446番地 コー ドレ化成株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 内田 幸男

(54) 【発明の名称】 銀付調人工皮革およびその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 靴、衣料用途などに使用、着用された場合に、「蒸れ感」が少なく、かつ汚れにくく、平滑な気品のある面外観と耐摩耗性を兼ね備えた新規の銀付調の人工皮革を安価に提供する。

【構成】 繊維質、あるいは繊維質と高分子弾性体とからなる基体 (イ) の片面に、厚さが  $50\mu\text{m} \sim 300\mu\text{m}$  の連通多孔質ポリウレタン層 (ロ) が形成され、その表面に、仕上ポリウレタン被膜 (ハ) が形成されてなる銀付調人工皮革において、表面に  $0.5\mu\text{m} \sim 35\mu\text{m}$  の径の開放孔が  $1\text{cm}^2$  当たり 200 個以上存在し、仕上ポリウレタン被膜 (ハ) がその開放孔の孔壁を覆い、連通多孔質ポリウレタン層 (ロ) 内まで達するように形成され、通気度が  $0.5\text{リットル}/\text{cm}^2 \cdot \text{hr}$  以上、透湿度が  $6\text{mg}/\text{cm}^2 \cdot \text{hr}$  以上である銀付調人工皮革およびその製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 繊維質、あるいは繊維質と高分子弾性体とからなる基体（イ）の片面に、厚さが  $50\mu\text{m}\sim 300\mu\text{m}$  の連通多孔質ポリウレタン層（ロ）が形成され、その表面に、仕上ポリウレタン被膜（ハ）が形成されてなる銀付調人工皮革において、表面に  $0.5\mu\text{m}\sim 35\mu\text{m}$  の径の開放孔が  $1\text{cm}^2$  当たり 200 個以上存在し、仕上ポリウレタン被膜（ハ）がその開放孔の孔壁を覆い、連通多孔質ポリウレタン層（ロ）内まで達するように形成され、通気度が  $0.5\text{リットル}/\text{cm}^2\cdot\text{hr}$  以上、透湿度が  $6\text{mg}/\text{cm}^2\cdot\text{hr}$  以上である銀付調人工皮革。

【請求項 2】 仕上ポリウレタン被膜（ハ）が、撥水性を有している請求項 1 記載の銀付調人工皮革。

【請求項 3】 仕上ポリウレタン被膜（ハ）が、フッ素変性ポリウレタンからなる請求項 1 または 2 記載の銀付調人工皮革。

【請求項 4】 繊維質、あるいは繊維質と高分子弾性体とからなる基体（イ）の片面に、厚さが  $50\mu\text{m}\sim 300\mu\text{m}$  の湿式法による連通多孔質ポリウレタン層（ロ）を形成し、その表面に、仕上ポリウレタン被膜（ハ）を形成して銀付調人工皮革を製造する方法において、連通多孔質ポリウレタン層（ロ）の表面に、ポリウレタンの、良溶剤、貧溶剤、良溶剤と貧溶剤の混合溶剤、または良溶剤と非溶剤の混合溶剤のいずれかをグラビアメッシュロールで塗布して該表面に直径  $5\mu\text{m}\sim 40\mu\text{m}$  の開放孔を発生させ、その後、仕上ポリウレタン被膜

（ハ）を形成させ、連通多孔質ポリウレタン層（ロ）の開放孔の部分に仕上ポリウレタン被膜（ハ）にも開放孔として発現させることを特徴とする請求項 1 記載の銀付調人工皮革の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、通気性、透湿性などの機能性を有し、かつ従来の欠点であった面平滑性、防汚性、耐摩耗性を改良した銀付調人工皮革とその製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来、繊維質と高分子弾性体とからなる人工皮革は、皮革の代替物として靴アップー材、靴副材料、衣料材料などの用途に多く使用され、現在ではこれらの用途にはなくてはならない材料となっている。これらの人工皮革は、これらの表面形態により、スエードタイプ、ヌバックタイプ、および銀付タイプに大別される。この中で、スエードタイプおよびヌバックタイプは、通気性、透湿性の高いものが得られるが、銀付タイプは表面が無孔の仕上用合成樹脂で構成されているため、その通気性、透湿性は満足されるものになっていないのが現状である。特に、靴アップー材や衣料などに使用される場合は、着用時の「蒸れ感」が大きく、市場か

ら改善が望まれている。

【0003】これらの問題を解決するために、銀付タイプの人工皮革の表面に、機械的に針で穴を開けて通気性を付与し、着用時の「蒸れ感」を軽減しようとする試みがなされているが、この場合には針穴の径が大きすぎて着用時に穴の中に汚れが入り込み、外観上の欠点を生じさせる、あるいは穴が開いているにもかかわらず、十分な透湿度が得られず目的を達成していないなど、満足できるものにはなっていない。

【0004】また、繊維質と高分子弾性体とが混在する表面に仕上ポリウレタンの被膜を形成させ、不連続被膜の性格を利用したものも提案されているが、やはり穴（亀裂）の径が大きすぎるため汚れる原因となる上、繊維肌を隠蔽できず平滑な気品のある外観が得られない、あるいは多孔質ポリウレタン層が無いため耐摩耗強度に劣るなどの欠点があるため満足されるものにはなっていない。

【0005】さらに、特開昭 59-116479 号公報には、繊維または繊維と高分子重合体とが混在する表面に銀面を形成させ気孔を形成させる方法が提案されている。しかしながら、この方法は、銀面層が繊維質に直接形成されているため、伸長時に繊維肌が直接形成されているため伸長時に繊維肌が出現しやすいため、あるいは多孔質のポリウレタン層が無いためクッション性が劣る、摩耗強度が劣るなどの欠点を有し、靴用途などには満足されるものにはなっていないのが現状である。

【0006】さらに、特開平 3-79643 号公報には、仕上ポリウレタン被膜を W/O エマルジョンから多孔質被膜として形成し、通気、透湿性を有する人工皮革を製造する方法が提案されている。しかしながら、この方法は、最表面の仕上ポリウレタン被膜が多孔質であるため、その機械的強度は無孔質ポリウレタン被膜に比べて弱く、耐摩耗性に欠陥がある。また、湿式多孔質ポリウレタン層の表面に安定的に開放孔が形成されていることが前提条件であり、この方法については工業的に完成されているとは言えない。さらに、W/O エマルジョンの取り扱いには、ポットライフ、延展性などの面で制約条件が多く、高度な技術が要求され、現段階で工業的に実施されていない。さらに、ポリウレタン樹脂をこの W/O エマルジョン方法で多孔膜として成型しようすると、溶剤蒸発乾燥時での収縮が大きく、一旦多孔質として形成されたものが充実化し、多孔制御には環境条件の制約が多い。このような制約を回避するのに特開平 3-90684 号公報にみられるように、ポリアミノ酸を主体とした方法も提案されているが、工業的に製造されているものの価格が高く経済的には不利である。

【0007】さらに、特開平 3-140320 号公報には、ポリアミノ酸ウレタンを相分離凝固核剤の併用で多孔質仕上被膜として形成し、通気性を有する人工皮革を製造する方法が提案されている。しかしながら、この方

法も、先に述べたように最表面の仕上ポリウレタン被膜が多孔質であるため、その機械的強度は無孔質ポリウレタン被膜に比べて弱く、耐摩耗性に欠陥があること、あるいは湿式多孔質ポリウレタン層の表面に安定的に開放孔が形成されなければならないことなど課題点が多い。また、ポリアミノ酸ウレタンは、価格が高く経済的な面においても不利である。

#### 【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、靴、衣料用途などに使用、着用された場合に、「蒸れ感」が少なく、かつ汚れにくく、平滑な気品のある面外観と耐摩耗性を兼ね備えた新規の銀付調の人工皮革を安価に提供することにある。

#### 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、繊維質、あるいは繊維質と高分子弾性体とからなる基体（イ）の片面に、厚さが $50\mu\text{m}\sim 300\mu\text{m}$ の連通多孔質ポリウレタン層（ロ）が形成され、その表面に、仕上ポリウレタン被膜（ハ）が形成されてなる銀付調人工皮革において、表面に $0.5\mu\text{m}\sim 35\mu\text{m}$ の径の開放孔が $1\text{cm}^2$ 当たり200個以上存在し、仕上ポリウレタン被膜（ハ）がその開放孔の孔壁を覆い、連通多孔質ポリウレタン層（ロ）内まで達するように形成され、通気度が $0.5\text{リットル}/\text{cm}^2\cdot\text{hr}$ 以上、透湿度が $6\text{mg}/\text{cm}^2\cdot\text{hr}$ 以上である銀付調人工皮革である。

【0010】また、本発明は、繊維質、あるいは繊維質と高分子弾性体とからなる基体（イ）の片面に、厚さが $50\mu\text{m}\sim 300\mu\text{m}$ の湿式法による連通多孔質ポリウレタン層（ロ）を形成し、その表面に、仕上ポリウレタン被膜（ハ）を形成して銀付調人工皮革を製造する方法において、連通多孔質ポリウレタン層（ロ）の表面に、ポリウレタンの、良溶剤、貧溶剤、良溶剤と貧溶剤の混合溶剤、または良溶剤と非溶剤の混合溶剤のいずれかをグラビアメッシュロールで塗布して該表面に直径 $5\mu\text{m}\sim 40\mu\text{m}$ の開放孔を発生させ、その後、仕上ポリウレタン被膜（ハ）を形成させ、連通多孔質ポリウレタン層（ロ）の開放孔の部分仕上ポリウレタン被膜（ハ）にも開放孔として発現させることを特徴とする前記銀付調人工皮革の製造方法である。

【0011】本発明の銀付調人工皮革を構成する繊維質とは、従来公知の天然繊維、再生繊維、合成繊維からなる織物、編物、不織布などである。本発明の着用時の「蒸れ感」を軽減する目的では、裏面側からの吸汗性を持たせる意味で、吸湿性の大きい繊維からなる繊維質が望ましい。従って、好ましくは吸湿性の大きいレーヨン繊維などが使用に適している。しかし、シート状物の物理的強度を考慮すると、例えば、ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステル繊維、あるいはポリアミド繊維などの物理的強度の大きい繊維と併用することが好ましい。

【0012】本発明の高分子弾性体とは、従来公知の皮革代替物として使用される高分子弾性体である。例えば、ポリウレタン、ポリウレア、ポリウレタンポリウレア、スチレン-ブタジエンゴム、アクリルニトリル-ブタジエンゴムなどがあり、これらは水系エマルジョン、または溶剤溶液として前記繊維質に含浸したのち、凝固されて繊維質と高分子弾性体とからなる基体（イ）とされる。

【0013】これらの繊維質、あるいは繊維質と高分子弾性体とからなる基体（イ）の片面に形成される連通多孔質ポリウレタン層（ロ）は、従来公知のポリウレタンはすべて適用することができ、従来公知の成形方法によって形成されたものが適用できる。例えば、ポリウレタンの有機溶剤溶液を繊維質、あるいは繊維質と高分子弾性体とからなる基体（イ）の片面にコーティングしたのち、ポリウレタンの非溶剤でかつポリウレタンを溶解している有機溶剤と混和性のある凝固浴中で凝固を生じさせる方法、あるいはポリウレタンの有機溶剤溶液、あるいは分散液に水を微分散させたW/Oタイプのエマルジョンを繊維質、あるいは繊維質と高分子弾性体とからなる基体（イ）の片面にコーティングしたのち、有機溶剤を選択的に蒸発させてポリウレタンを凝固させる方法などがある。

【0014】本発明の連通多孔質ポリウレタン層（ロ）の厚さは、耐摩耗性、面平滑性、クッション性、ボリューム感を得るために、 $50\mu\text{m}\sim 300\mu\text{m}$ 、好ましくは $100\sim 200\mu\text{m}$ である。厚さが $50\mu\text{m}$ に満たない場合には、繊維質の生地目が表面に現れ表面のスムーズ感が得られにくいので好ましくない。一方、厚さが $300\mu\text{m}$ を超えると、ゴムライクな人工皮革になることや、生産性が低下することなどの点で好ましくない。

【0015】本発明では、通気性を目的としているため、連通多孔質ポリウレタン層（ロ）は、連通多孔質でなければならない。すなわち、連通多孔質ポリウレタン層（ロ）は、繊維質、あるいは繊維質と高分子弾性体とからなる基体（イ）側の面から表面にかけて連通孔によって通気性が確保されている必要がある。前記の従来技術のいずれの方法においても、多孔質ポリウレタン層の最表面が緻密になるため、少量の通気性は得られても仕上ポリウレタン被膜を形成する際にその溶剤により開放孔が溶解されて閉ざされるか、仕上ポリウレタンにより隠蔽されて通気性は失われてしまう。多孔質ポリウレタンを成形する際に多孔調整剤（凝固調整剤）を併用して表面の開放孔の径を大きくする方法もあるが、ほとんどの場合、仕上ポリウレタン被膜を形成する際に前記と同じ理由で通気性は失われてしまう。本発明は、仕上ポリウレタン被膜（ハ）を形成する際に、通気性の失われないう度の径を有する開放孔を多孔質ポリウレタン層（ロ）の表面に形成させる方法を鋭意研究し完成させたものであり、以下、本発明の製法について説明する。

【0016】確実に多孔質ポリウレタン層 (ロ) の表面に開放孔を出現させるには、多孔質ポリウレタン層

(ロ) の表面に、ポリウレタンの、良溶剤、貧溶剤、良溶剤と貧溶剤の混合溶剤、または良溶剤と非溶剤の混合溶剤のいずれかを、グラビアメッシュロールで塗布することである。ここで、ポリウレタンの良溶剤とは、実際に使用するポリウレタンを溶解し得る良溶剤を意味し、例えば芳香族系の有機ジイソシアネートから合成されたポリウレタンであればジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどの極性溶剤が挙げられる。また、ポリウレタンの貧溶剤とは、同じく実際に使用するポリウレタンを溶解はしないが膨潤はさせ得る溶剤であり、例えばメチルエチルケトンなどのケトン類、イソプロピルアルコールなどのアルコール類、トルエンなどの芳香族系溶剤が挙げられる。さらに、ポリウレタンの非溶剤とは、同じく実際に使用されるポリウレタンを溶解、膨潤をさせないものであり、例えば水などが代表的である。

【0017】これらの溶剤を選択することにより、実際に使用されるポリウレタンに対する溶解性を調整することができ、適度な開放孔を発現させることができる。この場合、溶解性が強すぎる溶剤を使用すると、一旦は開放孔が発現するが、その強すぎる溶解性のため溶剤の蒸発乾燥の過程で再び開放孔が閉ざされてしまう。一方、逆に溶解性が弱すぎる溶剤を使用すると、開放孔は発現しない。

【0018】適正に選択された溶剤が、グラビアメッシュロールで連通多孔質ポリウレタン層 (ロ) の表面に塗布される。この場合、グラビアメッシュロールのメッシュの大きさが、形成される開放孔の径の大きさに大きく影響を及ぼす。すなわち、メッシュの細かいロールを用いれば相対的に小さい径の開放孔が得られるし、メッシュの粗いロールを用いれば相対的に大きい径の開放孔が得られる。また、塗布圧も、形成される開放孔の径の大きさに影響を及ぼす。すなわち、塗布圧が大きければ、得られる開放孔は径が大きく、塗布圧が小さければ、得られる開放孔は径が小さいものとなる。以上のように、適正な溶剤の選択、グラビアメッシュロールの選択、塗布圧の適正化により、連通多孔質ポリウレタン層 (ロ) の表面に  $5\mu\text{m} \sim 40\mu\text{m}$ 、好ましくは  $10\mu\text{m} \sim 30\mu\text{m}$  の開放孔を発現させる。

【0019】連通多孔質ポリウレタン層 (ロ) の表面に  $5\mu\text{m} \sim 40\mu\text{m}$  の開放孔を発現させたのち、その表面に仕上ポリウレタン被膜 (ハ) が形成される。本発明では、仕上ポリウレタン被膜 (ハ) が連通多孔質ポリウレタン層 (ロ) の表面に形成されることは勿論であるが、連通多孔質ポリウレタン層 (ロ) の表面に発現された開放孔の孔壁にも被覆され、かつ連通多孔質ポリウレタン層 (ロ) 内まで入り込んだ状態に被覆されることが耐摩耗性、防汚性の点から必要である。このような仕上ポリ

ウレタン被膜 (ハ) を形成させるには、ポリウレタンの有機溶剤溶液を塗料として開放孔を有する連通多孔質ポリウレタン層 (ロ) の表面に塗布することで達成できる。すなわち、開放孔を有する連通多孔質ポリウレタン層 (ロ) の表面に塗料が塗布されると、該開放孔の中に塗料が流れ込み、孔壁をも塗布することになるからである。この場合、塗料の粘度も、孔壁への塗布量、連通多孔質ポリウレタン層 (ロ) への塗布深さに重要な影響を与えることになるが、一般的なグラビア塗布塗料の粘度である 80 センチポイズ  $\sim$  200 センチポイズ、好ましくは 100 センチポイズ  $\sim$  140 センチポイズで十分に本発明の構造は達成できる。

【0020】この場合、仕上ポリウレタン被膜 (ハ) を形成させる塗料に使用される有機溶剤の種類が、最終的に形成される開放孔の孔径に大きな影響を及ぼす。すなわち、多孔質層を形成するポリウレタンに対して溶解性が大いだと、連通多孔質ポリウレタン層 (ロ) の表面にあらかじめ形成されていた開放孔の孔壁を溶解して孔径を小さくしてしまうからである。溶解性が小さい程、連通多孔質ポリウレタン層 (ロ) の表面に発現させた開放孔の径を維持できることとなる。しかし、連通多孔質ポリウレタン層 (ロ) と仕上ポリウレタン被膜 (ハ) との接着性を大きくするには、ある程度の溶解性を有する有機溶剤を使用した塗料であることも必要である。従って、塗料として使用する有機溶剤は、連通多孔質ポリウレタン層 (ロ) を形成するポリウレタンに対し溶解性の大きいものと小さいものとの混合溶剤を使用することが好ましい。以上の説明のように、連通多孔質ポリウレタン層 (ロ) の表面に  $0.5\mu\text{m} \sim 35\mu\text{m}$  の開放孔を有する銀付調人工皮革を得るには、仕上ポリウレタン被膜 (ハ) が形成された後ではやや孔径が小さくなるので、仕上ポリウレタン被膜 (ハ) を形成させる前の連通多孔質ポリウレタン層 (ロ) の表面の開放孔の径は  $5\mu\text{m} \sim 40\mu\text{m}$  の範囲が適正ということになる。

【0021】塗料の塗布方法としては、従来の塗布方法が採用できるが、好ましくはグラビア塗布機、ドクターナイフコーターなどが好ましい。塗布量としては、従来の人工皮革の仕上被膜の範囲、固形膜厚として  $3\text{g}/\text{m}^2 \sim 20\text{g}/\text{m}^2$ 、好ましくは  $5\text{g}/\text{m}^2 \sim 10\text{g}/\text{m}^2$  である。仕上ポリウレタン被膜 (ハ) は、顔料、染料などにより着色され衣装性を高めることができる。また、本発明の開放孔を有する銀付調人工皮革は、表面から裏面に渡って通気性があるため、靴アッパー材や衣料などに加工使用された場合、雨などの水が浸入する恐れがあるので仕上ポリウレタン被膜 (ハ) に撥水剤を添加し、撥水性を付与することが重要である。恒久的な撥水性を付与するには、仕上ポリウレタン被膜 (ハ) として、フッ素変性ポリウレタンを用いることによって達成できる。ここで、撥水剤としては、ポリウレタンとの相溶性の優れたウレタン変性フッ素系撥水剤〔大日本イン

キ化学工業(株)製、クリスボンアシスターFX-3]などが挙げられる。また、フッ素変性ポリウレタンとしては、大日精化工業(株)製のレザロイドFF4110、同FF4115などが挙げられる。そのほか、酸化防止剤、防衛剤、紫外線吸収剤などを仕上ポリウレタン被膜(ハ)に添加することによって特徴づけることができる。

【0022】なお、本発明の銀付調人工皮革は、通気性を有し、NO<sub>x</sub>ガスなども通過しやすい構造となっているため、ポリウレタンの変色が懸念される。特に、連通多孔質ポリウレタン(ロ)を構成するポリウレタンは、一般的には芳香族系ジイソシアネートから合成されたポリウレタンが使用されるケースが多い。従って、仕上ポリウレタン被膜(ハ)に用いるポリウレタンは変色の少ないポリウレタン、例えば、1,6-ヘキサンジイソシアネートなどの脂肪族系ジイソシアネートから合成されたポリウレタン、あるいはイソホロンジイソシアネート、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)などの脂環族系ジイソシアネートから合成されたポリウレタンが好ましい。本発明では、仕上ポリウレタン被膜(ハ)を構成するポリウレタンが、連通多孔質ポリウレタン層(ロ)の形成する開放孔の孔壁を深めに覆うため、変色防止にはより効果的に作用することとなる。

【0023】本発明では、表面の衣装効果を高めるため、通常、人工皮革の製造において行われているようにエンボスロールにより各種柄を施すことができる。エンボスを施す工程としては、開放孔発現処理の前、後、仕上ポリウレタン被膜(ハ)の形成後、あるいは途中でも可能である。しかし、熱エンボス法で行う場合は、開放孔が熱により熔融して小さくなることもあるので注意しなければならない。また、開放孔発現処理前に行くと、連通多孔質ポリウレタン層(ロ)の表面の緻密な部分の密度がさらに高まり、開放孔発現処理が困難になる場合があるので注意しなければならない。

【0024】以上のような方法で、表面に0.5μm~3.5μmの径の開放孔を有する銀付調人工皮革が製造される。開放孔の径が0.5μmに満たない場合には、空気が通過するには抵抗が大きくなり本発明の目的とする通気度が得られにくく好ましくない。一方、開放孔の孔径が3.5μmを超えると、靴アップー材、靴内装材、衣料などの加工製品として着用された場合に汚れやすく、あるいは汚れが開放孔の中に入り込み洗濯によっても汚れを落とすことが困難となり好ましくない。汚れの原因になる粒子は一般的に30μm以上の径であるため、銀付調人工皮革の表面の開放孔の径は30μm以下であることが好ましい。

【0025】また、本発明の銀付調人工皮革の表面に形成される開放孔は、1cm<sup>2</sup>当たり200個以上、好ましくは500個~3,000個形成されることが必要である。通気度は、開放孔の径の大きさと数によって決定

されるため、径が小さければ数を多くし、開放孔の径が大きければ数は少なくてよい。しかし、透湿度は開放孔の数によるところが大きいため、本発明の目的を達成するためには、開放孔の数は1cm<sup>2</sup>当たり200個以上が必要である。開放孔の数が200個に満たない場合は、本発明の透湿度を得ることは困難となる。

【0026】しかし、開放孔の数が多過ぎると、防汚性、耐摩耗性などの面で問題となる。開放孔の数の上限の目安としては、開放孔が形成する開口部の面積が全体面積の好ましくは1%以下、さらに好ましくは0.1%~0.3%であることである。1%を超えると開放孔の大きさ、数にかかわらず耐摩耗性、および防汚性が極端に低下してくるので好ましくない。

【0027】本発明の銀付調人工皮革は、以上のような0.5μm~3.5μmの径の開放孔を1cm<sup>2</sup>当たり200個以上有し、その開口部の面積が全体面積の好ましくは1%以下である人工皮革であり、なおかつ通気度が0.5リットル/cm<sup>2</sup>・hr以上、好ましくは2リットル/cm<sup>2</sup>・hr~9リットル/cm<sup>2</sup>・hr、透湿度が6mg/cm<sup>2</sup>・hr以上、好ましくは8mg/cm<sup>2</sup>・hr~14mg/cm<sup>2</sup>・hrを有する人工皮革である。通気度、透湿度がいずれも0.5リットル/cm<sup>2</sup>・hr、6mg/cm<sup>2</sup>・hrに満たない場合には、靴材料、衣料などに使用された際に、従来の人工皮革に比べて差異がなく、蒸れを感じる。快適感が感じられるには、本発明の通気度、透湿度が必要となる。

【0028】本発明の構造であれば、大概は上記通気度、透湿度を満足するはずであるが、本発明の銀付調人工皮革を構成する繊維質、あるいは繊維質と高分子弾性体とからなる基体(イ)の構造によっては本発明の通気度、透湿度を満たさないことも考えられる。逆に言えば、本発明の0.5リットル/cm<sup>2</sup>・hr以上の通気度、および6mg/cm<sup>2</sup>・hr以上の透湿度が得られるような基体構造であることが必要条件となる。例えば、基体(イ)の裏面に高分子弾性体の充実膜が形成されているなどの通気性、透湿度性の妨げとなる構造が無いことが必要である。

#### 【0029】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明をさらに詳しく説明する。なお、実施例中に「部」、「%」とあるのは、いずれも重量基準であり、また、特性測定値は下記の方法により得られたものである。

#### 開放孔の孔径、孔の数

走査電子顕微鏡の画像より計測(旭化成工業(株)製、高精細画像解析ファイルシステムIP-1000を使用)。

#### 開放孔の開口部の面積比率

走査電子顕微鏡の画像より計測(旭化成工業(株)製、高精細画像解析ファイルシステムIP-1000を使用)。

**通気度**

JIS P8117の方法に準じて、ガーレのデンソメータを使用して測定した50ccの空気が通過するのに要した時間から計算により「リットル/cm<sup>2</sup>・hr」の単位に換算した値である。

**透湿度**

JIS K6549の方法に準じて測定を行った値で「mg/cm<sup>2</sup>・hr」で表す。

**防汚性**

タバコの灰（マイルドセブン）を乳鉢で磨り潰したものを、直径36mmの大きさで、中指で右回転で25回、左回転で25回こすりつけたのち、脱脂綿で拭き取り、5級を汚れなしとして1～5級で表す。

**【0030】実施例1**

<基体-1の作成>目付330g/m<sup>2</sup>、厚さ1.0mmのポリエステル繊維からなる不織布に、13%濃度のポリエステル系ポリウレタン（P、P'-ジフェニルメタンジイソシアネートより合成されたもの）-ジメチルホルムアミド溶液を含浸させた含浸基布の片面に18%濃度のポリウレタン（上記含浸用ポリウレタンと同じもの）-ジメチルホルムアミド溶液を650g/m<sup>2</sup>の目付でコーティングしたのち、水浸凝固、水洗、乾燥して基体-1を作成した。得られた基体は、繊維質層の厚さが1.0mm、多孔質ポリウレタン層の厚さが280μmで構成されていた。

【0031】<開放孔発現処理>基体-1の表面に、メチルエチルケトン40%、ジメチルホルムアミド60%の混合液をグラビア塗布機（110メッシュのロール使用）で4kg/cm<sup>2</sup>の圧力で塗布して乾燥した。得られた基体-1の表面を走査電子顕微鏡で観察したところ、約30μmの開放孔が無数に形成されていた。

【0032】<仕上ポリウレタン被膜の形成>下記の組成で作成した塗料-1を前記の開放孔発現処理した基体の表面にグラビア塗布機（110メッシュのロール使用）で塗布、乾燥を3回繰り返し、次に加熱エンボスロールで毛穴調に柄付けし、さらにその表面に下記組成の塗料-2をグラビア塗布機（110メッシュのロール使用）で塗布、乾燥し、人工皮革-1を得た。

**（塗料-1）**

クリスボンNY320

〔大日本インキ化学工業（株）製〕 100部

ハウラックA5303

〔大日本インキ化学工業（株）製〕 30部

ハウラックA1008マット

〔大日本インキ化学工業（株）製〕 30部

イソプロピルアルコール

50部

メチルエチルケトン

40部

ジメチルホルムアミド

10部

**（塗料-2）**

ハウラックA3454

〔大日本インキ化学工業（株）製〕 100部

ハウラックA1008マット

〔大日本インキ化学工業（株）製〕 20部

イソプロピルアルコール

50部

メチルエチルケトン

40部

ジメチルホルムアミド

10部

【0033】得られた人工皮革-1は、表面が白色であり、表面には約13μmの径の開放孔が、孔壁は塗料-1と塗料-2で覆われる状態で約1,700個/cm<sup>2</sup>存在し、その開放部の面積は全体面積の0.23%に相当するものであった。その通気度、透湿度は、共に従来の銀付調人工皮革と比較して優れたものであり、かつ汚れにくいものであった。得られた人工皮革-1の特性値を表1に示す。

**【0034】実施例2**

<基体-2の作成>ポリエステルと6-ナイロンが交互に隣接する分割可能な繊維を分割してなる繊維75%とレーヨン繊維25%との混合繊維からなる不織布（目付300g/m<sup>2</sup>、厚さ1.3mm）に、13%濃度のポリエステル/ポリエーテル系ポリウレタン（P、P'-ジフェニルメタンジイソシアネートより合成されたもの）-ジメチルホルムアミド溶液を含浸させた含浸基布の片面に、20%濃度のポリウレタン（上記含浸用ポリウレタンと同じもの）-ジメチルホルムアミド溶液を400g/m<sup>2</sup>の目付でコーティングしたのち、水浸凝固、水洗、乾燥して基体-2を作成した。得られた基体は、繊維質層の厚さが1.3mm、多孔質ポリウレタン層の厚さが210μmで構成されていた。

【0035】<開放孔発現処理>基体-2の表面に、メチルエチルケトン30%、ジメチルホルムアミド70%の混合液をグラビア塗布機（110メッシュのロール使用）で3kg/cm<sup>2</sup>の圧力で塗布して乾燥した。得られた基体-2の表面を走査電子顕微鏡で観察したところ、約25μmの開放孔が無数に形成されていた。

【0036】<仕上ポリウレタン被膜の形成>下記の組成で作成した塗料-3を前記の開放孔発現処理した基体の表面にグラビア塗布機（110メッシュのロール使用）で塗布、乾燥を2回繰り返し、次にその表面に下記組成の塗料-4をグラビア塗布機（110メッシュのロール使用）で塗布、乾燥を2回繰り返し、さらに加熱エンボスロールで血筋調に柄付けし、人工皮革-2を得た。

**（塗料-3）**

クリスボンNY320

〔大日本インキ化学工業（株）製〕 100部

ハウラックA5303

〔大日本インキ化学工業（株）製〕 30部

ハウラックA1008マット

〔大日本インキ化学工業（株）製〕 30部

クリスボンアシスターF X3（撥水剤）



〔大日本インキ化学工業（株）製〕	2部
イソプロピルアルコール	50部
メチルエチルケトン	40部
ジメチルホルムアミド	10部
（塗料-4）	
ハウラック A3454	
〔大日本インキ化学工業（株）製〕	100部
ハウラック A1008マット	
〔大日本インキ化学工業（株）製〕	20部
クリスボンアシスター F X 3（撥水剤）	
〔大日本インキ化学工業（株）製〕	2部
イソプロピルアルコール	50部
メチルエチルケトン	40部
ジメチルホルムアミド	10部
【0037】得られた人工皮革-2は表面が白色であり、表面には約10 $\mu$ mの径の開放孔が、孔壁は塗料-3と塗料-4で覆われる状態で約2,200個/cm <sup>2</sup> 存在し、その開放部の面積は全体面積の0.17%に相当するものであった。その通気度、透湿度は共に従来の銀付調人工皮革と比較して優れたものであり、かつ汚れにくく撥水性の大きいものであった。得られた人工皮革-2の特性値を表1に示す。	
【0038】実施例3	
<開放孔発現処理>実施例2において作成した開放孔発現処理前の基体-2の表面に、メチルエチルケトン30%、ジメチルホルムアミド70%の混合液をグラビア塗布機（200メッシュのロール使用）で5kg/cm <sup>2</sup> の圧力で塗布して乾燥した。得られた基体-3の表面を走査電子顕微鏡で観察したところ、約15 $\mu$ mの開放孔が無数に形成されていた。	
【0039】<仕上ポリウレタン被膜の形成>実施例2で作成した塗料-3を前記の開放孔発現処理した基体の表面にグラビア塗布機（200メッシュのロール使用）で塗布、乾燥を3回繰り返し、次にその表面に下記組成の塗料-5をグラビア塗布機（200メッシュのロール使用）で塗布、乾燥を2回繰り返し、さらに加熱エンボスロールで血筋調に柄付けし、人工皮革-3を得た。	
（塗料-5）	
レザロイド L U 4180SF	
（フッ素変性ポリウレタン）	
〔大日精化工業（株）製〕	100部
クリスボンアシスター F X 3（撥水剤）	
〔大日本インキ化学工業（株）製〕	2部
【0040】得られた人工皮革-3は、表面が白色であり、表面には約7 $\mu$ mの径の開放孔が、孔壁は塗料-3と塗料-5で覆われる状態で約3,100個/cm <sup>2</sup> 存在し、その開放部の面積は全体面積の0.12%に相当するものであった。その通気度、透湿度は共に従来の銀付調人工皮革と比較して優れたものであり、かつ汚れにくく撥水性の大きいものであった。得られた人工皮革-	

3の特性値を表1に示す。

#### 【0041】実施例4

実施例2で作成した開放孔発現処理済みの基体-2の表面に下記の組成で作成した塗料6をグラビア塗布機（110メッシュのロール使用）で塗布、乾燥を2回繰り返し、次にその表面に実施例2で作成した塗料-4をグラビア塗布機（110メッシュのロール使用）で塗布、乾燥を2回繰り返し、さらに加熱エンボスロールで血筋調に柄付けし、人工皮革-4を得た。

#### （塗料-6）

クリスボン NY 320	
〔大日本インキ化学工業（株）製〕	100部
ハウラック A5303	
〔大日本インキ化学工業（株）製〕	30部
ハウラック A1361	
〔大日本インキ化学工業（株）製〕	2部
ハウラック A1008マット	
〔大日本インキ化学工業（株）製〕	30部
クリスボンアシスター F X 3（撥水剤）	
〔大日本インキ化学工業（株）製〕	2部
イソプロピルアルコール	50部
メチルエチルケトン	40部
ジメチルホルムアミド	10部

【0042】得られた人工皮革-4は、多孔質ポリウレタン層が白色にもかかわらず均一なグレー色であり、表面には実施例2で得られた人工皮革-2と全く同じ状態で開放孔が形成され、その特性値も人工皮革-2と同程度であった。得られた人工皮革-4の特性値を表1に示す。

#### 【0043】比較例1

実施例1で作成した基体-1（開放孔発現処理なしのもの）の表面に、実施例1で作成した塗料-1をグラビア塗布機（110メッシュのロール使用）で塗布、乾燥を3回繰り返し、次に加熱エンボスロールで毛穴調に柄付けし、さらにその表面に実施例1で作成した塗料-2をグラビア塗布機（110メッシュのロール使用）で塗布、乾燥し、人工皮革-5を得た。得られた人工皮革は表面が白であり、一見、実施例1で得られた人工皮革-1と同じものであるが、走査電子顕微鏡で観察したところ、開放孔は見当たらず通気性の全く無いものであり、透湿度も従来の人工皮革と同程度のものであった。得られた人工皮革-5の特性値を表2に示す。

#### 【0044】比較例2

比較例1で作成した人工皮革-5の表面を機械的に針で処理し1cm<sup>2</sup>当たり9個の穴を設けた。表面の開放孔の径は150 $\mu$ mであり、通気性は有するものの、透湿度は従来の人工皮革と同程度のものであった。実際に靴に成型して着用したところ、汚れ易く、洗濯をしても汚れが開放孔に入り込んでいるため汚れはほとんど落ちなかった。この針穴を設けた人工皮革-6の特性値を表2



に示す。

#### 【0045】比較例 3

目付 330 g/m<sup>2</sup>、厚さ 1.0 mm のポリエステル繊維からなる不織布を用い、実施例 1 と同様の操作で得られた含浸基体の片面に、実施例 1 と同じポリウレタン-ジメチルホルムアミド溶液を 90 g/m<sup>2</sup> の目付でコーティングしたのち、水浸凝固、水洗、乾燥して基体-3 を作成した。得られた基体は、繊維質層の厚さが 1.0 mm、多孔質ポリウレタン層の厚さが 38 μm で構成されていた。基体-3 の表面に、実施例 1 と同様の操作で開放孔発現処理、仕上ポリウレタン被膜の形成、および柄付けを施し、人工皮革-7 を得た。得られた人工皮革-7 の表面には、人工皮革-1 の表面と同程度の径の開放孔が約同数存在し、通気度、透湿度も人工皮革-1 と同程度であったが、表面の平滑感がなく、毛羽立ちによる凸部が目立ち、なお伸長した場合には、不織布の繊維質肌が目立つものであり、商品価値を損なうものであった。人工皮革-7 の特性値を表 2 に示す。

#### 【0046】比較例 4

実施例 1 で作成した基体-1（開放孔発現処理なしのもの）の表面に、メチルエチルケトン 30%、ジメチルホルムアミド 70% の混合液を、グラビア塗布機（70 メッシュのロールを使用）を用い、4 kg/cm<sup>2</sup> の圧力で塗布乾燥した。得られた基体-1 の表面を走査電子顕微鏡で観察したところ、約 45 μm の開放孔が無数に形成されていた。この開放孔発現処理を施した基体-1 の表面に、実施例 1 と同様の操作で仕上ポリウレタン被膜の形成、および柄付けを施し、人工皮革-8 を得た。得られた人工皮革-8 の表面には、約 40 μm の径の開放孔が約 850 個存在し、その開放部の面積は全面積の 1.07% に相当するものであった。その通気度、透湿度は、ともに表 2 に示すように、従来の人工皮革に比較して優れたものであったが、汚れが付着しやすく、実際に靴に成型して着用したところ、汚れやすく、洗濯しても汚れが開放孔に入り込んでいるため、汚れは完全に落ちなかった。また、摩耗されやすく、開放孔の径が大きくなり、着用時間とともに汚れが激しくなった。

#### 【0047】実施例 5

実施例 1 で作成した基体-1（開放孔発現処理なしのもの）の表面に、メチルエチルケトン 50%、ジメチルホルムアミド 50% の混合液を、グラビア塗布機（200 メッシュのロールで、かつメッシュ部が 60% のものを使用）を用い、4 kg/cm<sup>2</sup> の圧力で塗布乾燥した。得られた基体-1 の表面を走査電子顕微鏡で観察したところ、約 15 μm の開放孔が無数に形成されていた。この開放孔発現処理を施した基体-1 の表面に、実施例 1 と同様の操作で仕上ポリウレタン被膜の形成、および柄付けを施し、人工皮革-9 を得た。得られた人工皮革-9 の表面には、約 6 μm の径の開放孔が約 630 個存在し、その開放部の面積は全面積の 0.02% に相当するものであった。その通気度、透湿度は、ともに表 1 に示すように、従来の人工皮革に比較して優れたものであった。

#### 【0048】比較例 5

実施例 1 で作成した基体-1（開放孔発現処理なしのもの）の表面に、メチルエチルケトン 70%、ジメチルホルムアミド 30% の混合液を、グラビア塗布機（200 メッシュのロールで、かつメッシュ部が 60% のものを使用）を用い、2 kg/cm<sup>2</sup> の圧力で塗布乾燥した。得られた基体-1 の表面を走査電子顕微鏡で観察したところ、約 9 μm の開放孔が散々と形成されていた。この開放孔発現処理を施した基体-1 の表面に、実施例 1 と同様の操作で仕上ポリウレタン被膜の形成、および柄付けを施し、人工皮革-10 を得た。得られた人工皮革-10 の表面には、約 3 μm の径の開放孔が約 150 個存在し、その開放部の面積は全面積の 0.001% に相当するものであった。その通気度、透湿度は、ともに表 2 に示すように、0.1 リットル/cm<sup>2</sup>・hr、3.7 mg/cm<sup>2</sup>・hr であり、実際に靴に成型して着用したところ、「蒸れ感」を感じ、従来の人工皮革との差異は感じられなかった。

#### 【0049】

#### 【表 1】

	実 施 例				
	1	2	3	4	5
多孔質ポリウレタン層の厚さ ( $\mu\text{m}$ )	280	210	210	210	280
表面開放孔の径 ( $\mu\text{m}$ )	13	10	7	10	6
表面開放孔の $1\text{ cm}^2$ 当たりの数 (個)	1,700	2,200	3,100	2,200	630
開口部の表面比率 (%)	0.23	0.17	0.12	0.17	0.02
通気度 (リットル/ $\text{cm}^2 \cdot \text{hr}$ )	4.1	3.5	3.3	3.5	0.9
透湿度 ( $\text{mg}/\text{cm}^2 \cdot \text{hr}$ )	10.7	11.2	11.6	11.1	6.7
防汚テスト (級)	5	5	5	5	5

【0050】

【表 2】

	比 較 例				
	1	2	3	4	5
多孔質ポリウレタン層の厚さ ( $\mu\text{m}$ )	280	280	38	280	280
表面開放孔の径 ( $\mu\text{m}$ )	-	150	14	45	3
表面開放孔の $1\text{ cm}^2$ 当たりの数 (個)	-	9	1,700	850	150
開口部の表面比率 (%)	-	0.16	0.26	1.07	0.01
通気度 (リットル/ $\text{cm}^2 \cdot \text{hr}$ )	0	2.6	4.2	4.0	0.1
透湿度 ( $\text{mg}/\text{cm}^2 \cdot \text{hr}$ )	2.3	2.4	10.5	7.5	3.7
防汚テスト (級)	5	1	5	3	5

## 【0051】試験例

<靴成型後の着用テスト>実施例 1 で作成した人工皮革-1、実施例-2 で作成した人工皮革-2、ならびに比較例-1 で作成した人工皮革-5、および比較例-2 で作成した人工皮革-6 を、それぞれ靴アップパー材として

用い、全く同じ工程でテニスシューズに成型し、これらのシューズをそれぞれ右足、左足に同時に着用し、3 km の距離をジョギングし、10 分後の装着したままのシューズ内の温度、湿度を測定した。このテストを 10 人で実施し、その平均値で比較したところ、人工皮革-

1、および人工皮革-2で成型されたシューズのシューズ内温度、湿度は、人工皮革-5、および人工皮革-6で成型されたシューズのそれに対し、各々1℃、20%RH低く、着用者もその蒸れ感の差を充分感じることができた。

【0052】

【発明の効果】本発明によれば、靴、衣料用途などに使用、着用された場合に、「蒸れ感」が少なく、かつ汚れにくく、平滑な気品のある面外観と耐摩耗性を兼ね備えた新規の銀付調の人工皮革が得られる。